

## ⑫特許公報(B2)

昭54-12883

⑤ Int.Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑤日本分類

庁内整理番号

②④公告 昭和54年(1979)5月26日

C 22 C 38/14  
C 21 D 9/48

CBB

10 J 172  
10 J 183  
10 S 1116339-4K  
6339-4K

発明の数 2

(全14頁)

I

2

④真空脱ガスした低炭素鋼及びその製法

①特 願 昭48-56226

②出 願 昭48(1973)5月19日

公 開 昭49-42521

③昭49(1974)4月22日

優先権主張 ③1972年5月19日③米国  
(US)⑤255108⑦発明者 ジェームズ・アンドリュース・エリ  
アス  
アメリカ合衆国オハイオ州ミドル  
タウン・リビエラ・ドライブ  
4636同 ローリン・アール・フック  
アメリカ合衆国オハイオ州デイト  
ン・トウイン・オークス・ドライ  
ブ826①出 願 人 アームコ・スチール・コーポレー  
ション  
アメリカ合衆国オハイオ州ミドル  
タウン・カーチス・ストリート  
703

④代 理 人 弁理士 猪股清 外2名

⑥特許請求の範囲

1 0.002~0.020%の炭素、0.6%以下の  
マンガン、0.025~0.12%のニオブ、  
0.015~0.12%のチタン及び、0.028~  
0.18%のジルコニウムの内の少くとも一方、  
0.008%以下の窒素、0.010%以下の全酸素、  
0.035%以下の硫黄、0.045%以下の全アルミ  
ニウム、0.010%以下の磷及び0.015%以下  
の珪素、並びに残部鉄及び付随不純物から成り、  
更に酸化チタンを除くチタンの含有量が炭素の含  
有量の4倍と窒素の含有量の3.43倍との和以下  
であり、そして硫化ジルコニウム及び酸化ジルコ  
ニウムを除くジルコニウムの含有量が炭素の含有

量の7.6倍と窒素の含有量の6.51倍との和以下  
であり、そして結合しない形のニオブが0.025  
%以上であり、そしてニオブと結合しない炭素が  
0.004%以下であることを特徴とする高延性・

5 高降伏比の低炭素鋼。

2 最高0.05%の炭素を含有する鋼の装入物を  
溶融し、次に前記鋼を脱ガスして最高0.020%  
の炭素、最高0.001%の全酸素、最高0.008  
%の窒素、0.60以下のマンガン、0.35%以下

10 の硫黄、0.010%以下の磷、0.015%以下の

珪素、及びその残部として付随不純物を含む鉄を  
有する溶融物を得、次にアルミニウム、チタン及  
び珪素から成る群から選ばれた脱酸剤を加えるこ  
とによつて脱酸し、次にチタン及びジルコニウム

15 の中の少くとも一方を加え、この場合チタンを加

える時は熱間圧延の段階においてチタン含有量が  
0.015~0.12%となるのに十分な量だけ加え、  
ジルコニウムを加えるときは熱間圧延の段階にお  
けるジルコニウムの含有量が0.028~0.18%

20 となるのに十分な量だけ加え、次に熱間圧延の段

階における固溶体中のニオブの含有量が室温にお  
いて薄板分析により0.025%より大となるのに  
十分な量だけニオブを加え、次に前記鋼を製造固  
化し、次に少くとも816℃の仕上温度で帯鋼の

25 厚さ迄熱間圧延し、次にコイル状とし、この場合

酸化チタンを除くチタン含有量が炭素の含有量の  
4倍と窒素の含有量の3.43倍との和以下であり、  
硫化ジルコニウム及び酸化ジルコニウムの含有量  
が炭素の含有量の7.6倍と窒素の含有量の6.51

倍との和以下であり、そしてニオブと結合する炭  
素の量が0.004%以下であることをすることを  
特徴とする、熱間圧延、冷間圧延及焼なましの状  
態において実質的に降伏点伸びを有しない低炭素  
鋼の製法。

35 発明の詳細な説明

本発明は高延性、高比率の引張強度/降伏点を  
有し、熱間圧延、冷間圧延および焼なまし条件下

3

で降伏点伸びを有しない、ニオブ、チタンおよび／またはジルコニウムを含有する非時効性の真空脱ガスした低炭素鋼に関する。本発明の鋼は熱間圧延、冷間圧延一箱焼なまし、冷間圧延一連続焼なまし、および冷間圧延一連続焼なまし一熱間浸せき金属被覆製品、または非金属被覆製品に大きな利用面を有する。

本発明の出願人は以前には、ニオブ処理した非時効性の、真空脱ガスした低炭素鋼について報告した。その鋼は焼なまし条件でほとんど降伏点伸びを示さず、介在物がほとんどなくて臨界粒の成長のない優れた表面特性を有する。その鋼は本質的に約0.002%～0.015%炭素と、約0.02%～0.30%ニオブと、約0.05～約0.60%マンガと、約0.035%以内のイオウと、約0.010%以内の酸素と、約0.012%以内の窒素と、約0.080%以内のアルミニウムと、残りがりんとけい素と、その残分がほとんど鉄とからなる。

優れた深絞り性を有する非時効性リムド鋼を得るために、要素を形成する炭化物および／または窒化物として、ニオブ、タンタル、バナジウム、ほう素またはチタンを添加することについては公知である。この領域の先行技術には、イー・アール・サウンダーズ等による1961年9月12日の米国特許明細書第2,999,749号、エヌ・エフ・テイズデイルによる1963年9月3日の米国特許明細書第3,102,831号、およびテ・オータケ等による1965年5月11日の米国特許明細書第3,183,078号がある。

エム・シミズ等による1970年7月28日米国特許明細書第3,522,110号では、非時効性で優れた深絞り性を有することを特色とする冷間圧延鋼の製造法について記載している。その鋼は0.001%以上で0.020%以下の炭素と、0.45%以下のマンガと、0.015%以下の酸素と、0.007%以下の窒素と、0.02%以上で0.5%以下のチタン(酸化チタンとして存在するチタンを除く)と、残分が鉄とからなる。その鋼は0.05%以下のいおうと少量のアルミニウムも含有しうる。チタンは炭素含有量の4倍以上の量で存在しなければならない。その操作は780℃(1436°F)より高い温度でのその材料の熱間圧延、30%以上の収縮をもたらず冷間圧延、お

4

よび650℃～1000℃(1202°F～1832°F)の温度での焼なましを含んでいる。連続焼なましとその製品により優れた性質を与えることを示している。

ゼイ・エル・フオランド・ジュニアによる1971年9月21日の米国特許明細書第3,607,456号では、冷間圧延および焼なまし条件下で優れた深絞り性を有すること、および6.0～9.0のASTM粒度を有することを特色とする鋼について記載している。その鋼は本質的に0.020%最大炭素と、0.60%最大マンガと、0.010%最大窒素と、0.015%最大酸素と、0.15%～0.30%チタンと、残分が本質的に鉄とからなる。0.03%の最大いおうも存在し得、さらにアルミニウムも少量存在しうる。炭素と窒素の総量に対するチタンの重量比は少なくとも7:1でなければならない。その製品は、熱間圧延し、1550°F(843℃)以上の温度で仕上げをし、900°～1200°F(482℃～649℃)の温度範囲内で冷却して巻取りし、50～85%冷間縮小をし、そして1550°F(843℃)と $\alpha$ - $\gamma$ 変態温度の温度範囲内でバッチ式焼なましすることにより製造される。

英国特許明細書第1,192,794号では、リムド溶融鋼の炭素含有量を真空脱ガスにより0.02%以下に低下させ、炭化物形成材を添加し、冷間圧延薄板を成形し、そしてその薄板を700°～950℃(1292°～1742°F)で焼なますことを含む、ほとんど非時効性であり、しかも優れた深絞り性を有することを特色とする低炭素鋼の製造法について記載している。炭化物形成材はチタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、ウラン、ハフニウムまたはトリウムであり、0.002%以下に焼なまし温度での溶質炭素含有量を低下させるに充分な量で添加されなければならない。チタンの場合は、その含有量は炭素含有量の4倍以上でなければならない。

前記特許は、チタンが低炭素鋼の時効性および降伏点伸びを除去するのに高度の有効な元素として長い間みなされていることを明らかにしている。

しかしながら、先行技術操作により製造されたチタン処理鋼は、冷間圧延および焼なまし条件下で固有のむしろ低い引張り強度を有する。このことは、先行技術の代表であるチタン処理鋼の平均引

5

張り強度が冷間圧延および焼なまし条件で約 303 MN/cm<sup>2</sup>である。本明細書の後述のデータから明らかである。

前記フォンランドによる特許は過剰のチタンの添加をもくろんでおり、少なくともその一部は固溶体になる。このことはフォンランドによる 0.15%の最小チタンを必要とすることから明らかである。

エヌ・エフ・ティスデイルによる1963年9月3日の米国特許明細書第3,102,831号では、インゴット、スラブまたは棒鋼を2300°F (1260°C)以上の温度に加熱し、1550°Fと1750°F (843°Cと955°C)との間の仕上げ温度で熱間圧延し、1200°F (649°C)以下に迅速に冷却し、そして普通速度で空冷させることによる、約0.005%〜約0.050%のニオブを含有するキルド鋼、セミキルド鋼またはリムド鋼の製造法について記載している。その鋼は0.02%〜0.50%炭素と、0.005%〜0.5%けい素と、0.15%〜1.6%マンガンと、0.005%〜0.050%ニオブと、残りがりんといおうと、残分が鉄とからなるものである。

イー・アール・サウンダー等による1961年9月12日の米国特許明細書第2,999,749号では、少なくとも25%のマンガンを、存在する窒素と結合するに十分な量のニオブ、タンタル、バナジウムおよびほう素の少なくとも一つとを含有する添加剤を溶融鋼に添加することを含む、非時効性リムド鋼の製造法について記載している。少量の脱酸性、例えばジルコニウム、チタン、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、けい素および/またはバリウムも添加剤に配合されうる。

ニオブ処理鋼の前記特許明細書は、熱間圧延かまたは冷間圧延条件下で広幅なスペクトル特性を可能にする材料および方法を提供するが、炭素含有量が低量に減少されて熱間圧延帯が高温で仕上げられて巻取られないならば、ニオブ添加は析出硬化効果をもたらして延性の低下の原因となる。さらにその製品は炭素に対するニオブの割合がかなり高いためにかなり高価である。

本発明の主目的は、熱間圧延条件下で巻取り温度と総炭素含有量に実質的に無関係である高延性、優れた成形性および低降伏点を示し、冷間圧延条

6

件下で優れた引張り伸びと高比率の引張り強度/降伏点を有し、そして、冷間圧延—連続焼なまし—熱間浸せき金属被覆条件下で高い引張り伸びと高比率の平均塑性ひずみを示す、実質的に降伏点伸びを有しない非時効性低炭素鋼を提供することである。

本発明の他の目的は、単独で用いた場合に匹敵しうる性質を得るのに要する各元素の量に比べて、添加剤であるニオブとチタン、またはニオブとジルコニウムの実質的な減少により、前記性質を有する鋼を製造することである。

本発明の目的物は、ニオブと、チタンまたはジルコニウム添加物が次の関係に従っている、真空脱ガスして脱酸した低炭素鋼を提供することにより達成される。

チタンとニオブを用いる場合には、チタンの量は酸化チタンとしてのチタンを除いて、炭素の重量%の4倍に窒素の3.43倍を加えたものに等しいかまたはそれ以下でなければならない。

このことは次のように表わされる：

$$(1) \cdot \frac{Ti}{C + \frac{12}{14} N} \leq \frac{4}{1}$$

(酸化チタンとしてのチタンは除く)

前記式で12はCの原子量であり、14はNの原子量である。チタン/炭素の比は、酸化チタンおよび窒化チタンとしてのチタンを除いて、4:1に等しいかまたはそれ以下である。

ニオブの量は：

$$(2a) \cdot \frac{Ti}{C + \frac{12}{14} N} = \frac{4}{1}$$

の場合は0.025重量%以上でなければならないか、またはそのニオブの量は：

$$(2b) \cdot \frac{Ti}{C + \frac{12}{14} N} < \frac{4}{1}$$

でしかも

$$\left[ \text{総C重量\%} - \frac{(Ti \text{ 重量\%} - 3.43 \times N \text{ 重量\%})}{4} \right] < 0.003 \sim 0.004 \text{ 重量\%C}$$

7

の場合は、

$$0.025 \text{重量}\% + 7.75 \left( \text{総C重量}\% - \frac{(\text{Ti重量}\% - 3.43 \times \text{N重量}\%)}{4} \right)$$

以上でなければならない。

前記(2b)では、0.025重量%の次の因数は、いまだチタンと結合していない総炭素の一部と結合するに要するニオブの量を表わすことがわかるであろう。下記のように、炭化ニオブの析出硬化効果は、0.003~0.004重量%の炭素がそのように結合されれば取除かれる。

ジルコニウムとニオブを用いる場合には、ジルコニウムの量は酸化ジルコニウムと硫化ジルコニウムとしてのジルコニウムを除いて、炭素の重量%の7.6倍に窒素の重量%の6.51倍を加えたものに等しいかまたはそれ以下でなければならない。このことは次のように表わされる：

$$(3) \quad \frac{Zr}{C + \frac{12}{14}N} \leq \frac{7.6}{1}$$

(酸化ジルコニウムと硫化ジルコニウムとしてのジルコニウムを除く)

前記式で12はCの原子量であり、14はNの原子量である。

ニオブの量は：

$$(4a) \quad \frac{Zr}{C + \frac{12}{14}N} = \frac{7.6}{1}$$

の場合は0.025重量%以上でなければならないか、またはそのニオブの量は：

$$(4b) \quad \frac{Zr}{C + \frac{12}{14}N} < \frac{7.6}{1}$$

でしかも、

$$\left( \text{総C重量}\% - \frac{(\text{Zr重量}\% - 6.51 \times \text{N重量}\%)}{7.6} \right)$$

$$< 0.003 \sim 0.004 \text{重量}\% C$$

の場合は、

8

$$0.025 \text{重量}\% + 7.75 \left( \text{総C重量}\% - \frac{(\text{Zr重量}\% - 6.51 \times \text{N重量}\%)}{7.6} \right)$$

5 以上でなければならない。

前記(4b)では、0.025重量%の次の因数は、いまだジルコニウムと結合していない総炭素の一部と結合するに要するニオブの量を表わすことがわかるであろう。ジルコニウムの重量%は酸化ジルコニウムと硫化ジルコニウムを除く。

合金の組成が前記(1)、(2a)または(2b)、または(3)、(4a)または(4b)に記載した必要条件に適合する場合は、その鋼は充の特性を有するであろう。

15 熱間圧延に関しては、ニオブ処理鋼で認められた析出硬化効果は取除かれる。このことに関連して、析出硬化はニオブ処理鋼中における炭化ニオブ形成と関係していることは注意すべきである。

ニオブにチタンまたはジルコニウムを組合せて添加すると、炭化ニオブよりむしろ炭化チタンまたは炭化ジルコニウムの優先形成をもたらすことがわかった。かくして、熱間圧延した薄棒は、熱間圧延に用いられる巻取り温度に実質的に無関係で、総炭素含有量に実質的に無関係の性質を有する。

25 その主な興味ある性質は、望ましくないコイル破壊(Coil break)およびフルーティング(fluting)をもたらす降伏点伸びのないこと；低降伏点と関係ある優れた成形性および引抜き性；高比率の引張り強度/降伏点；および優れた延性である。

チタンだけで処理した鋼は熱間圧延条件で匹敵しうる性質を有するが、本発明の鋼はチタンだけを含有するものより実質的に少ないチタンを要する。

35 チタンの回収は比較的低い(通常60~70%)ので、本願発明において要求される添加物が少ない時は全体の損失も低くなることは明らかで、従つてコストも安くなる。

冷間圧延一バッチ式焼なましに関しては、ニオブにチタンまたはジルコニウムを組合せて添加することは、ニオブだけを含有する鋼と比べて、より優れた引張り伸びをもたらす。その性質は焼なまし条件で降伏点伸びがないこと、超深絞り性をもたらす

9

10

す高 $r_m$ 値、高比率の引張り強度/降伏点、および優れた引張り伸び率を特色としている。

本発明の鋼はチタンだけで処理した鋼よりも微細な粒度を示す。このことは冷間圧延—バッチ式焼なまし材料の数種の利用面に有効である。例えば宝石質の仕上げを要するクロム板部品のように外観が重要である引抜き部品上の「オレンジピール (orange peel)」表面の回避に有効である。

冷間圧延—連続焼なまし、または連続焼なまし—熱間浸せき金属被覆に関しては、ニオブにチタンまたはジルコニウムを組合せて添加することは、ニオブだけを含有する鋼と比べて、著しく優れた引張り伸び率、および優れた平均塑性ひずみ率をもたらす。その性質は、焼なまし条件で降伏点伸びのないこと、超深絞り性をもたらす高 $r_m$ 値、高比率の引張り強度/降伏点、優れた引張り伸び率を特色としている。

最も広範囲には、本発明の鋼はインゴットまたは熱間圧延帯段階で次の組成を有する。百分率はすべて重量%である。

ニオブ	0.025 ~ 0.12%
チタン	0.015 ~ 0.12%
(酸化TiとしてのTiを除く)	
または	
ジルコニウム	0.028 ~ 0.18%
(酸化Zrと硫化ZrとしてのZrを除く)	
炭素	0.002 ~ 0.020%
窒素	0.008%以下
マンガン	0.60%以下
いおう	0.035%以下
酸素(総量)	0.010%以下
アルミニウム(総量)	0.045%以下
りん	残余
けい素	残余
残分	偶発的不純物を除いて実質的には鉄

前記鋼では、すべての窒素が窒化チタンまたは窒化ジルコニウムとして結合し、0.003 ~ 0.004%を越えるすべての炭素が炭化チタンまたは炭化ジルコニウムとして結合している。ジルコニウムが使用される場合には、すべてのいおう

が硫化ジルコニウムとして結合する。

冷間圧延—焼なまし段階における組成範囲は、インゴットまたは熱間圧延帯段階での前記のものと本質的に同じである。しかしながら、その材料は窒素のピックアップ (pick-up) を引起しがちな処理条件 (例えば水素—窒素気流中での冷間圧延ストリップのタイトコイル (tight coil) 焼なまし) にさらされることに注意すべきである。予期される窒素ピックアップを掃気するために溶融給鉱に充分に過剰のチタンまたはジルコニウムを添加すること、およびこのようにして最終製品中に遊離の窒素のいかなる実質的形成も防止することも、本発明の範囲内のことである。

本発明の鋼は次のようにして製造される。約0.05%の最大炭素含有量を有する給鋼をどんな従来法によつてもよいが溶融し、約0.020%最大の炭素含有量、約0.010%最大の酸素含有量および約0.008%最大の窒素含有量に前記鋼を真空脱ガスし、炭素、窒素および酸素 (ジルコニウムの場合はそれにいおうを加えたもの) のすべてと反応するに充分である計算値の量でチタンまたはジルコニウムを添加し、室温でのシート分析で測定して、熱間圧延段階で固溶体での0.025%以上のニオブを与えるに充分な量のニオブを添加した。次に、その脱ガスした鋼をインゴットまたはストランド鑄型で鑄造し、凝固させ、約816℃ ~ 約927℃の従来の温度で熱間圧延して帯厚仕上げをし、そして従来の方法に従つて巻取りした。次に、その熱間圧延生成物を普通に酸洗いし、最終寸法に冷間収縮させ、そしてバッチ式焼なましで約705℃ ~ 約788℃、または連続焼なましで900℃以内のストリップ温度において最終焼なましを行なつた。

脱ガス段階は、ニオブとチタンまたはジルコニウム添加の前に、ガスの過剰発生を防ぐに充分なアルミニウムを添加することによる脱酸を含んでいる。けい素またはチタンもこの段階で脱酸剤としてアルミニウムに代えうる。

ニオブと組合せたチタン (またはジルコニウム) を必要とする前記シミズ等による米国特許明細書第3,522,110号と比べて、本発明はチタン含有量が炭素含有量の4倍に窒素含有量の3.43倍を加えたものと等しいかまたはそれ以下である点で異なることは明らかである。その特許は

11

0.001~0.020%の炭素と0.02~0.5%のチタン(酸化物としてのチタンを除く)を含有し、そのチタン含有量は炭素含有量の4倍以上である組成物について記載している。そのシミズの特許には、チタン含有量が炭素含有量の4倍に窒素含有量の3.43倍を加えたものに等しいかまたはそれ以下である本発明の範囲内であるものとして記載している鋼は入っていない。

前記フオランドによる米国特許明細書第3,607,456号では、0.020%の最大炭素と0.010%の最大窒素を有し、そのチタン含有量は炭素に窒素含有量を加えたものの最小7倍であ

12

る鋼に、最小0.15%のチタンを要する。これに反して、本発明は0.12%の最大チタン含有量で、炭素含有量の4倍に窒素含有量の3.43倍を加えたものに等しいかまたはそれ以下であるチタン含有量を有する、チタン(またはジルコニウム)とニオブを要する。

本発明の好ましい具体例を次に記載する。

組成物を広範囲で記載したが、最適の性質の組合せをもたらす好ましい範囲とさらに好ましい範囲は次の通りである。すべての百分率は重量%である。

	好ましい範囲	さらに好ましい範囲
ニオブ	>0.025~0.060%	>0.025~0.040%
チタン(酸化TiとしてのTiを除く)	0.015~0.061%	0.015~0.045%
または		
ジルコニウム(酸化Zrと酸化ZrとしてのZrを除く)	0.028~0.12%	0.028~0.085%
炭素	0.002~0.010%	0.002~0.006%
窒素	0.002~0.006%	0.002~0.006%
マンガン	0%~0.35%	0%~0.35%
いおう	0%~0.02%	0%~0.01%
酸素(総量)	0%~0.004%	0%~0.004%
アルミニウム(総量)	0.015%~0.020%	0.015~0.020%
りん	0%~0.010%	0%~0.010%
けい素	0%~0.015%	0%~0.015%
残分	偶発的な不純物を除き、実質的に鉄	

前記合金では、チタンを使用する場合には酸化30%ければ、いおうと結合するに充分なマンガンが存在する。本発明は溶融給鉱を真空脱酸させ、アルミニウムまたはチタンによるほとんど完全な脱酸させることをもくろんでいるために、形成される酸化ジルコニウムの量は無視しうる。

が好ましく、ジルコニウムを使用する場合には酸化Zrと酸化ZrとしてのZrを除き、

$$\frac{Zr}{C + \frac{12}{14}N} = \frac{7.6}{1} \quad \text{が好ましい。}$$

炭素の重量%の7.6倍に窒素の重量%の6.51倍を加えたものより過剰にジルコニウムを添加する場合には、それが1.42ジルコニウム:1いおうの重量比でいおうと結合するか、さもない

35 チタンとジルコニウムはニオブと共に添加されるほとんど同じ機能を有するけれども、前記のことからいくらかの相違のあることがわかるであろう。ニオブと異なり、チタンとジルコニウムは析出硬化効果を与えないことがわかった。その反面、ニオブのものと比べて、チタンは再結晶化の減速にほんのわずかな効果しか有しないが、ジルコニウムは再結晶化の減速に強力な効果を有する。ジルコニウムはニオブ、マンガンおよびアルミニウムの存在下で炭素、窒素およびいおうを掃気

13

14

する。チタンは炭素と窒素に関して同様に作用する。チタンはニオブより強力な炭化物形成材である。しかしながら、チタンとジルコニウムの双方とも、炭素の前に窒素と反応するのが好ましい。

前記好ましい組成の範囲内で、所望の性質を示す例示的組成は、式(1)と(2a)または

\*(2b)、または(3)と(4a)または(4b)に従つて計算せらる。説明のために、総炭素、窒素およびニオブ重量%を示したチタンとニオブ添加物について以下に示した。チタン重量%は、酸化チタンとしてのチタンを除いて、炭化物と窒化物を形成するのに用いられる量を含んでいる。

必要な %Cb	0.003%Nに 要する%Ti	0.004%Nに 要する%Ti	0.005%Nに 要する%Ti	%C
0.03	0.0225	0.0260	0.0295	0.003
0.04	0.0173	0.0208	0.0243	0.003
0.05	0.0122	0.0157	0.0192	0.003
0.06	0.0070	0.0105	0.0140	0.003
0.03	0.0345	0.0380	0.0415	0.006
0.04	0.0293	0.0328	0.0363	0.006
0.05	0.0241	0.0276	0.0311	0.006
0.06	0.0189	0.0224	0.0259	0.006
0.03	0.0465	0.0500	0.0535	0.009
0.04	0.0413	0.0448	0.0483	0.009
0.05	0.0361	0.0396	0.0431	0.009
0.06	0.0309	0.0344	0.0379	0.009

組成、特に非結合ニオブの量と、種々の炭素含有量を有するチタン-ニオブ処理鋼の性質との関係を研究した。ミル製造による鋼のインゴット中の炭素含有量は、注出後に炭素含有押湯化合物を

※使用することによつて、インゴットのバット(butt)からトップ(top)まで増大した。炭素量の変化による分析値および性質を次の第1

※25表に示した。

15

第 1 表

Cb	Ti	C	N	S	Mn	Al	ミル熱 間圧延 %YPE	Lab. 冷間 圧延-60 %Lab. 焼なまし 732℃-4 時間 %YPE 7-90°	TiN としての Ti	TiCと としての Ti	TiCと非結 合 Ti	CbC として のCb	非結合 Cb	非結合 C
0.028*	0.043*	0.0130*	0.0036*	0.013*	0.028*	0.045*	5	12	1.18	0.0124	0.0306	0	0.028	0.0017
		0.0084					-	0	1.36	0.0124	0.0306	0	0.0062	0.0218 0
		0.0076					0	0	1.73	0.0124	0.0306	0	0	0.028 0
		0.0072					-	0	1.77	0.0124	0.0288	0.0018	0	0.028 0

※ — トリベ分析

※※ — 熱間圧延した薄棒分析(棒の頭部と尾部の平均)

16



17

非結合チタンおよびニオブはないが0.0017%非結合炭素が存在する最大炭素試料は、熱間圧延および冷間圧延一焼なまし条件の双方で実質的な降伏点伸びを示すことが注目される。これに反して、固溶体の0.028%ニオブと0.0076%炭素を含有する試料は、熱間圧延または冷間圧延一焼なまし条件のいずれかで降伏点伸びを示さなくて、抗折 $r$ 値の著しい増大を示す。これに関連して、この試料の絶対 $r$ 値はミル冷間圧延一焼なましされる場合には約2であることが説明される。個々の $r$ 値の大きさは重要ではなくて、最初と最後の2個の試料間の差が降伏点伸びの消去および0.025%以上の固溶体のニオブの存在から生ずる $r$ 値の著しい増大を示す。

第1表では、TiNおよびTiCとしてのチタン、およびCbCとしてのニオブの分配は次のようにして誘導されたものである。

18

$$\text{TiN中の} \frac{\text{Ti}}{\text{N}} = \frac{47.90}{14} = 3.43$$

$$\text{TiC中の} \frac{\text{Ti}}{\text{C}} = \frac{47.90}{12} = 4.0$$

$$\text{CbC中の} \frac{\text{Cb}}{\text{C}} = \frac{92.91}{12} = 7.75$$

$$\text{TiNとしてのTi} = 3.43 \times \% \text{N}$$

$$\text{TiCとしてのTi} = 4.0 \times \% \text{C}$$

$$\text{CbCとしてのCb} = 7.75 \times (\text{総}\% \text{C} - \text{TiCとしての}\% \text{C})$$

ニオブ-チタン処理鋼の熱間圧延特性に対する巻取り温度および炭素含有量の効果を研究した。

多数のヒート（炉から出る1回分の金属）の部分分析および機械的性質を次の第2表に示した。比較

のために純ニオブ処理鋼の二三の熱についても記載した。

第 2 表

ヒート	Cb	Ti	C	N	巻取り 温度 ℃	0.5% Y.S.— MN/cm <sup>2</sup>	T.S.— MN/cm <sup>2</sup>	5cmで の% 伸び
800556	0.066	0.076	0.0022	0.0053	704	170	324	45.2
800555	0.12	0.064	0.0038	0.0054	726	165	341	44.3
1254431	0.051	0.081	0.0055	0.0031	649	164	330	43.5
2260116	0.060	0.076	0.0068	0.0038	649	179	344	45.5
1254284	0.056	0.078	0.0104	0.0034	704	196	344	40.0
1254431	0.051	0.081	0.018	0.0031	649	196	356	39.5
800146	0.098	0	0.0028	0.0050	649	206	371	39.0
5967	0.11	0	0.0040	0.005	588	242	346	39.5
	0.11	0	0.0040	0.005	707	223	336	40.5
290378	0.135	0	0.008	0.0058	499	344	458	28.0
	0.135	0	0.008	0.0058	593	322	436	28.0
	0.135	0	0.008	0.0058	649	279	425	32.5
	0.135	0	0.008	0.0058	704	216	352	40.0

〔※第2表および後出の第3表、第4表及第6表において9.81 MN/m<sup>2</sup>は1 Kg/mm<sup>2</sup>に相当する〕

前記熱すべてにおいて、熱間圧延薄棒の降伏点伸びは0%であつた。すべての熱の酸素含有量は真空脱ガスした材料を象徴し、約0.003%が平均であつた。

第2表におけるニオブ-チタン処理鋼およびニオブ処理鋼は、それぞれ炭素含有量の増大に伴つ

て表示した。0.0022~0.018%の範囲の炭素含有量および649℃~726℃の範囲の巻取り温度は、熱間圧延したニオブ-チタン処理鋼の引張り性および伸び性にほとんど効果を有しないことは注目される。これに反して、約0.005%以上の炭素含有量を有するニオブ処理鋼では、低

19

巻取り温度が析出硬化を引起す。しかしながら、低炭素量では、巻取り温度はニオブ処理鋼の熱間圧延した性質にほとんど効果を有しない。

本発明の冷間圧延し、バッチ式焼なまししたニ※

20

※オバーチタン処理鋼の部分分析および性質を、以下の第3表に示した。形式的な60%冷間収縮をすべての試料で行なつた。

第 3 表

ヒート	Cb	Ti	C	N	コイル中の 試料位置 ※	0.5% YS— MN/cm	T.S.— MN/cm	5cmで の%伸 び	$r_m$ ※※
800555 (Ti脱酸)	0.12	0.062	0.0035	0.0053	T(縦と横)	163	308	48.0	1.94
0%焼もどし	0.12	0.064	0.0038	0.0038	T(縦と横)	156	320	43.1	1.84
800556 0%焼もどし	0.066	0.078	0.0024	0.0050	F	131	305	48.8	2.03
	0.069	—	0.0025	—	M	125	298	48.3	1.94
	0.067	0.075	0.0020	0.0056	T	131	294	50.0	2.09
210644 (ストランド 鋳造)	0.064	0.051	0.009	0.0052	4T(縦)	181	309	43.8	1.96
(トリベ分析) 0%焼もどし	0.064	0.051	0.009	0.0052	4F(縦)	128	312	46.5	1.99
1254431 0.5%焼もどし	0.051	0.081	0.0055	0.0031	T	168	311	48.0	1.95
1254431 0.7%焼もどし	0.051	0.081	0.0058	0.0031	T	169	303	49.0	2.03
	—	—	0.0093	—	F	205	308	48.0	1.94
1254284 0.7%焼もどし	0.056	0.078	0.0086	0.0034	3T	168	309	46.5	1.93
	—	—	0.0104	—	1F	176	310	47.0	1.85
2260778 (トリベ分析) 0%焼もどし	0.041	0.049	0.005	0.0029	F	151	300	46.0	1.92
					T	125	291	49.0	2.07
					3T	134	301	48.0	2.05

降伏点伸び=すべての試料で0%

※ T=ストリップの尾部(インゴットバット)

F=ストリップの頭部(インゴットトップ)

M=ストリップの中間

※※  $r_m = \frac{1}{4} [r(\text{縦}) + r(\text{横}) + 2r(\text{対角線})]$

※※※ 上記第3表、次の第4表及び第6表において「縦」は縦方向、即ち圧延の方向を意味し、「横」は横方向即ち圧延と直角の方向を意味する。

※※※※ F又はTの前の数字は用いた試料の数を意味し、その数値は用いた試料の平均値を表わす。例えば4Tは4個のテイルストリップの試料の平均値である。

※※※※※ 第3表及び次の第4表において第1欄の「ヒート」の欄の「焼戻し」は「焼戻し圧延」を、「%」は焼戻し圧延の場合の冷間の減少量を意味し、「0%焼戻し」は焼戻し圧延をしないことを意味する。

又第3表の「ストランド鋳造」はインゴットで鋳造するのではなくて連続鋳造を意味する。

21

22

本発明の冷間圧延し、連続焼なましを、熱間浸 米ために数種の冷間圧延し、連続焼なましをし、熱  
せき亜鉛めつきしたニオブ-チタン処理鋼の部分 間浸せき亜鉛めつきしたニオブ処理鋼についても  
分析および性質を、次の第4表に示した。比較の米 記載した。

第 4 表

ヒート	Cb	Ti	C	N	コイル中 の試料 位置	0.5% Y.S. MN/cm <sup>2</sup>	T.S.— MN/cm <sup>2</sup>	5cm <sup>2</sup> の%伸 び	r <sub>m</sub>
800555 (Ti脱酸) 0.7%焼もどし	0.12	0.062	0.0035	0.0053	1T	195	322	43.5	1.94
					4T	172	309	44.0	2.17
800556 0.7%焼もどし	0.066	0.076	0.002	0.0050	2T	138	295	46.5	2.42
					5T	169	295	46.0	2.11
2260113 0%焼もどし	0.051	0.070	0.0066 0.0045	— —	F T	124 116	285 290	49.5 47.0	2.16 2.18
1254279 0%焼もどし	0.056	0.075	—	—	1T 2F	123 129	293 296	45.0 47.5	2.06 2.10
2250618 (トリベ分析) 0%焼もどし	0.028	0.038	0.004	0.0042	F	131	292	43	1.92
490376 0%焼もどし	0.10	0	0.007	0.005	M	183	328	39.5	1.80
400854 0%焼もどし	0.12	0	0.008	0.0035	3F 3T	158 150	328 336	38.5 40.0	1.75 1.77
400854 0%焼もどし	0.12	0	0.008	0.0035	2F 2T	216 240	326 333	42.0 41.5	1.80 1.76
400853 1%焼もどし	0.11	0	0.008	0.0056	1M 2M 3M	219 224 230	326 327 332	40.5 40.5 41.0	1.79 1.73 1.69

降伏点伸び=すべての試料で0%

本発明のニオブ-チタン処理鋼は、ニオブ処理 ※ ニオブ-ジルコニウム処理熱の組成物および性  
鋼のものより優れた引張り伸びおよびr<sub>m</sub>値を示 質をそれぞれ第5表および第6表に示した。  
すことは、第4表から明らかである。 ※30

第 5 表

製品および 試料位置	Cb	Zr	C	N	O	S	Mn	Al(総量)
熱間圧延 した—F	0.066	0.044	0.0077	0.0072	0.0045	0.021	0.3	0.06
—T	0.067	0.048	0.0053	0.0060	0.0062	0.021	0.3	0.06
連続焼なまし をし、亜 鉛めつきを した—F	0.066	0.05	0.0058	0.0067	0.0074	0.021	0.3	0.08
—T	0.064	0.05	0.0039	0.0061	0.010	0.019	0.3	0.08

23

24

第 6 表

製品	試料位置	0.5% Y.S.— MN/μl	TS— MN/μl	5cmでの %伸び	γ m	降伏点 伸び率 %
熱間圧延 したもの	F	292	400	35.8	—	1.0
	T	206	354	41.5	—	0
連続焼な ましをし、 亜鉛めつ きした、 0%焼も どし	F	125	308	46.5	1.80	0
	T	119	306	45.5	1.72	0
冷間圧延 し、バツ チ式焼な ましをし た、0.3 %焼もど し	2F	145	319	43.0	1.97	0
	2M	181	328	43.5	—	0

熱間圧延薄棒の頭部試料は1.0%降伏点伸びを示すことが注目される。ニオブ、ジルコニウム、マンガンおよびアルミニウム元素間の炭素、窒素、20酸素およびいおうの計算による分配と機械的性質との関係は、本発明の理論を確認する。このことは次のようにして示される。

$$\text{※ } ZrC \text{ 中の } \frac{Zr}{C} = \frac{91.22}{12} = 7.6$$

$$ZrN \text{ 中の } \frac{Zr}{N} = \frac{91.22}{14} = 6.51$$

$$\text{※ } CbC \text{ 中の } \frac{Cb}{C} = \frac{92.91}{12} = 7.75$$

## 熱間圧延したもの

頭 部	尾 部
$ZrN(0.0067N)$ としての $0.044Zr$ $0.044Zr$ (総量)	$ZrN(0.0060N)$ としての $0.039Zr$ $ZrC(0.0012C)$ としての $0.009Zr$ $0.048Zr$ (総量)
$AlN$ としての $N(0.0005N)$ の残り	
$Al_2O_3$ としての $0.0045O$	$Al_2O_3$ としての $0.0062O$
$MnS$ としての $0.021S$	$MnS$ としての $0.021S$
$CbC(0.0077C)$ としての $0.0596Cb$ $0.066Cb$ (総量)	$CbC(0.0041C)$ としての $0.032Cb$ $0.067Cb$ (総量)
$0.0064Cb$ (非結合)	$0.035Cb$ (非結合)
% YPE=1.0%	% YPE=0
60% l a b. 冷間圧延し、 l a b. 焼なましをした γ m =1.57	60% l a b. 冷間圧延し、 l a b. 焼なましをした γ m =1.67

## 連続焼なましをし、亜鉛めつきをしたもの

頭 部	尾 部
$ZrN(0.0067N)$ としての $0.044Zr$ $ZrC(0.0008C)$ としての $0.006Zr$	$ZrN(0.0061N)$ としての $0.0397Zr$ $ZrC(0.0013C)$ としての $0.013Zr$

25

頭 部
0.05Zr (総量)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> としての0.00740
MnSとしての0.021S
CbC (0.0050C) としての0.039Cb
0.066Cb (総量)
0.027Cb (非結合)
%YPE=0
r <sub>m</sub> =1.8

26

尾 部
0.05Zr (総量)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> としての0.0100
MnSとしての0.019S
0.020Cb (0.0026C)
0.064Cb (総量)
0.044Cb (非結合)
%YPE=0
r <sub>m</sub> =1.72

前記計算から、非結合ニオブの量が0.025重量%以下である場合(熱間圧延した頭部試料)、ニオブ-ジルコニウム処理鋼は、降伏点伸びと相当低いr<sub>m</sub>値を有することがわかる。非結合ニオブが0.027%~0.044%の範囲である他の15すべての試料では、製品は降伏点伸びを有せず、そのために非時効性である。粒度が測定されているこれらの冷間圧延し、焼なましした試料では、ASTM粒度8と10の間の範囲であつた。

チタンだけを含有する鋼に比べての本発明のニ20オブ-チタン処理鋼の再結晶化反応の研究により、固溶体でのニオブの存在が固溶体でのチタンに比べて再結晶化温度をかなり上げることがわかつた。

※下記の第7表では、チタンだけを含有する2種の熱と、チタンとニオブを含有する2種のヒートとを比較した。そして、ニオブの存在なしにチタン含有量の増大では再結晶化温度に影響を与えないが、ニオブ含有量を徐々に増加すると再結晶化温度が上がることに注目される。すべての場合、再結晶化粒子の形成により起る再結晶化は、冷間加工地全体に任意に拡まつた。ニオブ処理鋼の特色として起るような、シート表面から内部に徐々に再結晶化するという事はなかつた。

第7表のすべてのヒートでは、RB硬度は完全なる再結晶化後に40以下であつた。かくして、本発明のシートでは析出硬化効果はない。

第 7 表  
再 結 晶 化 反 応

ヒート	%Cb	%Ti	1時間焼なましをした温度、℃	金属組成学的観測
800553	0	0.12	593	100%非再結晶化
			621	任意に再結晶化の開始
			649	ほぼ完全に再結晶化
			677	100%再結晶化
800552	0	0.30	593	100%非再結晶化
			621	再結晶化の開始
			649	約60%再結晶化
			677	100%再結晶化
800556	0.067	0.075	621	100%非再結晶化
			649	任意に再結晶化の開始
			677	約50%再結晶化
			704	100%再結晶化
800555	0.12	0.063	649	100%非再結晶化
			677	任意に再結晶化の開始

27			28	
ヒート	%Cb	%Ti	1時間焼なましをした温度、℃	金属組成学的観測
			704	約80%再結晶化
			732	100%再結晶化

本発明の範囲から離れることなく、変更が可能である。例えば、具体例ではニオブ-チタン処理鋼またはニオブ-ジルコニウム処理鋼について記載したが、チタンとジルコニウムの混合物をニオブに添加しうることは明らかであろう。この場合、チタンとジルコニウムのそれぞれの割合の計算は、いくらかさらに複雑である。

本発明の実施の態様は次の通りである。

- (1)、本質的に0.002%~0.010%の炭素と、0%~0.35%のマンガンと、0.025%以上のものから0.060%までのニオブと、チタンとジルコニウムとの少なくとも一方で、チタンの場合は0.015%~0.061%、ジルコニウムの場合は0.028%~0.12%と、0.002%~0.006%の窒素と、0%~0.004%の総酸素と、0%~0.020%のいおうと、0%~0.010%のりんと、0.015%~0.020%の総アルミニウムと、0%~0.015%のけい素と、残分である偶発的不純物を除き実質的には鉄とからなる、特許請求の範囲1による鋼。
- (2)、本質的に0.002%~0.006%の炭素と、0%~0.35%のマンガンと、0.025%以上のものから0.040%までのニオブと、チタンとジルコニウムとの少なくとも一方で、チタンの場合は0.015%~0.045%、ジルコニウムの場合は0.028%~0.085%と、0.002%~0.006%の窒素と、0%~0.004%の総酸素と、0%~0.01%のいおうと、0%~0.010%のりんと、0.015%~0.020%の総アルミニウムと、0%~0.015%のけい素と、残分である偶発的不純物を除き実質的には鉄とからなる、特許請求の範囲1による鋼。

物を除いた鉄とからなる、特許請求の範囲1による鋼。

- (3)、降伏点伸びのない、優れた成形能および引拔性および高比率の引張り強度/降伏点を有する、熱間圧延した薄棒型である、特許請求の範囲1による鋼。
- (4)、降伏点伸びのない、優れた引張り伸びおよび高比率の塑性ひずみを有する、連続なましをした熱間浸せき金属被覆鋼ストリップ型である、特許請求の範囲1による鋼。
- (5)、降伏点伸びのない、高比率の塑性ひずみ、高比率の引張り強度/降伏点、および優れた引張り伸びを有する、冷間収縮して焼なましした鋼製品型である、特許請求の範囲1による鋼。
- (6)、熱間圧延帯を酸洗いし、最終寸法に冷間圧延し、そして705℃~788℃の温度でバッチ式焼なましをすることを含む、特許請求の範囲2による方法。
- (7)、冷間圧延材料の表面を洗浄し、そして金属被覆をほどこすことを含む、前記(6)による方法。
- (8)、冷間圧延材料の表面を洗浄し、そして非金属被覆をほどこすことを含む、前記(6)による方法。
- (9)、熱間圧延帯を酸洗いし、最終寸法に冷間圧延し、冷間圧延材料の表面を洗浄し、そして連続焼なましをすることを含む、特許請求の範囲2による方法。
- (10)、金属被覆をほどこすことを含む、前記(9)による方法。
- (11)、非金属被覆をほどこすことを含む、前記(9)による方法。